

REMARKS

The Official Actions dated January 12, 2004 and February 4, 2003 have been carefully considered. Accordingly, the changes presented herewith, taken with the following remarks, are believed sufficient to place the present application in condition for allowance. Reconsideration is respectfully requested.

The Official Action dated January 12, 2004 indicated that the Amendment filed September 9, 2003 (originally filed August 4, 2003 by certificate of mailing and received by the U.S. Patent and Trademark Office on August 7, 2003) was improper as claim 7 was omitted from the listing of claims. It is believed that the listing of claims set forth herein is proper and overcomes the informality noted by the Examiner. Reconsideration is respectfully requested.

By the present amendment, claim 1 has been amended to include limitations from claim 3, and claim 3 has been cancelled. Claim 2 has been amended for a matter of form. It is believed that these changes do not involve any introduction of new matter, whereby entry is believed to be in order and is respectfully requested.

In the Official Action of February 4, 2003, claims 1-3, 6, 8-12 and 14-29 were rejected as being obvious and unpatentable over the Kaneda et al U.S. Patent No. 6,223,429 and WO 96/42107 in view of the Sugio et al U.S. Patent No. 4,503,186. The Examiner asserted that Kaneda et al teach an anisotropic conductive adhesive film adhering a semiconductor to a substrate and comprising thermoplastic or thermosetting resin, or a mixture thereof, and conductive particles. The Examiner relied on Sugio et al as teaching an adhesive composition comprising cyclic structure-containing polymers such as polyphenylene ether resins suitable for electronics. The Examiner concluded that it would have been obvious to use the polymer material taught by Sugio et al in the adhesive composition of Kaneda et al.

However, as will be set forth in detail below, Applicant submits that the anisotropic electrically conductive adhesive for semiconductor parts, adhesive films, semiconductor part packages and processes defined by claims 1, 2, 6, 8-12 and 14-29 are nonobvious over and patentably distinguishable from the combination of Kaneda et al and Sugio et al. Accordingly, this rejection is traversed, and reconsideration is respectfully requested.

More particularly, as defined by independent Claim 1, the present invention is directed to an anisotropic electrically conductive adhesive for semiconductor parts. The adhesive comprises a cyclic structure-containing thermoplastic polymer selected from the group consisting of (a) a cycloolefin polymer and (b) an aromatic-condensed polymer having a repeating unit of an aromatic ring in its main chain, and having a number average molecular weight of 1,000 to 500,000, and an electrically conductive filler. The adhesive has anisotropic electrical conductivity and the cyclic structure-containing thermoplastic polymer has a functional group selected from the group consisting of an alcohol group, epoxy group, carboxyl group, acid anhydride group and silanol group.

Claim 16 is directed to an adhesive film for semiconductor parts formed from the adhesive, while claim 17 is directed to a semiconductor part package obtained by bonding a semiconductor part to a substrate with a solution or film of the adhesive. Claims 18 and 20 are directed to processes for producing a semiconductor part package, which processes comprise laminating an adhesive film obtained by forming a film from the anisotropic conductive adhesive of claim 1. Claims 19 and 21 are directed to processes for producing a semiconductor part package, which processes comprise, inter alia, applying a solution of the anisotropic conductive adhesive of claim 1.

The adhesives according to the present invention are excellent in electrical properties such as dielectric constant and dielectric loss tangent, and moisture resistance, and moreover exhibit excellent adhesive properties to semiconductor chips, packaging boards and the like.

When using the anisotropic conductive adhesive for semiconductor parts according to the invention, the conductive filler dispersed in the cyclic structure-containing thermoplastic polymer is present on connection terminals, and the conductive filler is squeezed from point contact to a state close to face contact by applying heat and pressure, thereby producing conductivity and at the same time fully bonding a semiconductor part to a substrate to achieve stable bonding. Importantly, lateral insulation properties are achieved, while maintaining conductivity between upper and lower terminals, by controlling the amount of the conductive filler dispersed therein.

As the miniaturization and high-density packaging of electronic parts has progressed, terminal intervals have been reduced and demands for coping with the formation of fine-pitch patterns and ensuring high reliability at joints have increased. However, conventional anisotropic conductive materials typically cannot provide the formation of sufficient fine-pitch patterns. In fine-pitch patterns, for example, the width of a beam lead in a beam lead type semiconductor chip is 50 to 100 μm , and an interval between beam leads is about 50 to 100 μm . When bump bonding is conducted with conventional anisotropic conductive materials on such an electronic part in which a fine-pitch pattern has been formed, it is difficult to ensure insulating properties between bumps.

However, the anisotropic conductive adhesive according to the present invention can meet these demands because the base polymer is excellent in dielectric properties, as demonstrated in Examples 19-26 in the present specification. Thus, the anisotropic conductive adhesive according to the present invention provides electrode to electrode electrical connection while maintaining lateral electrical insulation.

Kaneda et al teach a semiconductor device and a method of producing the semiconductor device whereby an anisotropic conductive adhesive film cast from a solvent is used to adhere a semiconductor to a substrate and electrically connect opposing electrodes by

heating and pressurizing the adhesive film therebetween (column 5, lines 1-29). Kaneda et al teach that the anisotropic conductive adhesive comprises an insulating thermoplastic resin, thermosetting resin, or mixture of both, and conductive particles in an amount preferably of 0.1 to 30% by volume with respect to the matrix resin material in order to ensure anisotropic conductivity (column 6, lines 31-47).

However, Kaneda et al do not teach that the matrix resin is a cyclic-structure-containing polymer as instantly claimed. More particularly, Kaneda et al neither teach nor suggest that the matrix resin is a cyclic structure-containing thermoplastic polymer having a functional group selected from the group consisting of an alcohol group, epoxy group, carboxyl group, acid anhydride group and silanol group. At column 5, Kaneda et al discuss suitable insulating matrix resins for the anisotropic adhesive. In addition to epoxy resin and phenoxy resin, Kaneda et al disclose polyester, polyvinyl butyral, and polyimide resins or a composite mixture of thermoplastic resin and thermosetting resin. Epoxy resin is discussed in further detail, beginning at line 33.

Examples 1-5 of Kaneda et al employ AC8301 available from Hitachi Chemical Company, Ltd. Although the resin of this adhesive is not disclosed, Kaneda et al indicate that the anisotropic conductive adhesive film AC8301 has a double-layer structure (column 11, lines 58-60). Kaneda et al teach that a film having a double-layer structure comprises a matrix resin layer and a layer of matrix resin with conductive particles dispersed therein (column 6, line 67 - column 7, line 4). Hitachi Chemical's Technical Report No. 33 (1999-7) attached hereto as reference document 1 refers to the anisotropic conductive films of the Anisorm AC-8000 Series manufactured and sold by Hitachi Chemical Co., Ltd. Applicant advises that, as illustrated therein, the anisotropic conductive films of the AC-8000 Series have a double-layer structure. Such structures use an epoxy adhesive agent.

In Example 6, Kaneda et al employ an anisotropic conductive adhesive film comprising phenoxy resin, acrylic rubber and liquid epoxy resin containing a microcapsule type latent curing agent. JP-A 8-199191 is attached hereto as reference document 2, and Applicant advises that this document discloses a similar anisotropic conductive film Anisorm AC-7073 sold from Hitachi Chemical Co., Ltd., and composed mainly of an epoxy adhesive agent containing an imidazole catalyst type curing agent, with a thickness of 25 mm.

The anisotropic electrically conductive adhesive of claim 1 comprising a cyclic structure-containing thermoplastic polymer selected from the group consisting of a cycloolefin polymer and an aromatic-containing polymer having a repeating unit of an aromatic ring in its main chain and a functional group selected from the recited group provides improvement over epoxy resins conventionally employed in the art and taught by Kaneda et al. The Examiner's attention is directed to the background discussion in the specification at pages 6 and 7 and to the showings set forth in Table 3, particularly a comparison of Examples 19-26 with Comparative Examples 4-6. These comparative examples are representative of the exemplary examples of Kaneda et al as they employ epoxy resins, and the adhesives of these comparative examples exhibited unacceptable increases in connection resistance upon exposure to high heat and humidity conditions. On the other hand, the adhesives of Examples 19-26 according to the invention exhibited stable performance, even after exposure to high heat and humidity conditions. Kaneda et al provide no teaching, suggestion or recognition that such improvements can be provided by an adhesive containing a thermoplastic polymer as presently claimed.

Sugio et al teach an adhesive composition comprising polyphenylene ether resins, which have excellent adhesiveness to metals such as copper, have excellent resistance to heat, solvent and moisture, and are suitable for electronics with high performance (Abstract; column 2, lines 30-40). The polyphenylene ether resin may be a grafted copolymer in which

unsaturated monomer is grafted on the polyphenylene polymer or copolymer (column 4, lines 35-55). However, Sugio et al merely disclose graft copolymers in which polystyrene is grafted on the polymer or copolymer, and Sugio et al neither teach nor suggest polyphenylene ether resins having a functional group selected from an alcohol group, epoxy group, carboxyl group, acid anhydride group and silanol group.

Sugio et al disclose that reinforcing materials or fillers in fibrous or powdery form may be incorporated in the curable resin composition (Col. 10, lines 36-44). However, Applicants find no disclosure in Sugio et al relating to an electrically conductive filler. Sugio et al neither teach nor suggest an anisotropic electrically conductive adhesive.

While Sugio et al describe a composition containing a polyphenylene ether resin, Applicant finds no teaching or suggestion in Sugio et al for substituting their respective resin for the epoxy resin taught by Kaneda et al. Moreover, a polyphenylene ether resin having no functional group as presently claimed can not exhibit the excellent adhesive property as compared with the present functional group-containing polymer.

References relied upon to support a rejection under 35 U.S.C. §103 must provide an enabling disclosure, i.e., they must place the claimed invention in the possession of the public, *In re Payne*, 203 U.S.P.Q. 245 (CCPA 1979). In view of the failure of Kaneda et al and Sugio et al to teach an adhesive comprising a polymer as presently claimed, or the improvements exhibited thereby and as demonstrated in the present examples and comparative examples, the combination of Kaneda et al and Sugio et al does not provide an enabling disclosure of the present invention and therefore does not render the present invention obvious.

It is therefore submitted that the adhesives, films, semiconductor part packages and processes defined by claims 1, 2, 6, 8-12 and 14-29 are not rendered obvious over Kaneda et

al in view of Sugio et al, whereby the rejection under 35 U.S.C. § 103 has been overcome. Reconsideration is respectfully requested.

Claims 1-5, 8-12 and 15-29 were rejected as being obvious and unpatentable over Kaneda et al in view of the Kataoka et al U.S. Patent No. 5,783,639. The Examiner relied on Kataoka et al as teaching an insulating resin composition comprising an epoxy group-containing cycloolefin resin useful in the field of electronics. The Examiner concluded that it would have been obvious to use the resin of Kataoka et al in the adhesive of Kaneda et al.

However, as will be set forth in detail below, Applicants submit that the anisotropic electrically conductive adhesive for semiconductor parts, adhesive films, semiconductor part packages and processes defined by claims 1, 2, 4, 5, 8-12 and 15-29 are nonobvious over and patentably distinguishable from the combination of Kaneda et al and Kataoka et al. Accordingly, this rejection is traversed, and reconsideration is respectfully requested.

The adhesives, films, semiconductor part packages and processes defined by the present claims are discussed in detail above. Importantly, the adhesives according to the present invention are anisotropic electrically conductive and comprise the cyclic structure-containing thermoplastic polymer having the functional group and electrically conductive filler. The deficiencies of Kaneda et al are also discussed above. Namely, Kaneda et al do not teach or suggest an adhesive comprising a polymer as presently claimed, or the improvements exhibited thereby.

Kataoka et al disclose a resin composition comprising an epoxy group-containing cycloolefin resin and a crosslinking agent. However, the resin composition is suitable for use as an insulating material. Applicants find no teaching or suggestion by Kataoka et al relating to an adhesive which is anisotropic electrically conductive.

Anisotropic conductive adhesives or anisotropic conductive adhesive films should be excellent in adhesion to not only substrate-forming insulating materials but interconnections

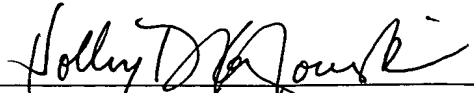
(bumps) of conductor circuits and devices as well. In addition, these anisotropic conductive adhesives or films must be improved in adhesion to different types of materials such as insulating materials or sealing agents laminated thereon. Even with a resin that possesses adhesion in itself, its adhesion often drops once it is filled with an anisotropic conductive filler. However, Kataoka et al provide no teaching or suggestion for one skilled in the art to use their insulating material in an anisotropic conductive adhesive, or regarding any application in which the resin itself may be used as an adhesive.

The mere fact that the prior art could be modified to result in an invention would not have made the modification obvious unless the prior art suggested the desirability of the modification, *In re Mills*, 16 USPQ2d 1430 (Fed. Cir. 1990). Applicant finds no such suggestion of desirability for any combination of Kaneda et al and Kataoka et al. Thus, the combination of Kaneda et al and Kataoka et al does not suggest the present anisotropic electrically conductive adhesive, or the improvements provided thereby.

It is therefore submitted that the adhesives, films, semiconductor part packages and processes defined by claims 1, 2, 4, 5, 8-12 and 15-29 are non-obvious over Kaneda et al in view of Kataoka et al, whereby the rejection under 35 U.S.C. § 103 has been overcome. Reconsideration is respectfully requested.

It is believed that the above represents a complete response to the rejections under 35 U.S.C. §103, and places the present application in condition for allowance. Reconsideration and an early allowance are requested.

Respectfully submitted,

By  _____

Holly D. Kozlowski

Reg. No. 30,468

Attorney for Applicants

DINSMORE & SHOHL LLP

1900 Chemed Center

255 East Fifth Street

Cincinnati, Ohio 45202

(513) 977-8568

979927v1

製品紹介

COG用異方導電フィルム
アニソルム® AC-8000シリーズ

近年、液晶ディスプレイの実装は、小型化、低コスト化を実現するために、駆動回路を有したICチップをガラス基板上に直接搭載するCOG (Chip on Glass) 実装が増えています。COG実装では、図1のようにICチップ上のパンプ (突起電極) とガラス基板側電極を異方導電フィルム「アニソルム」を介して接続します。

この異方導電フィルムには、高精細な接続部で、パンプと基板電極との導電性、パンプ間スペースにおける絶縁性および基板とICチップとの接着性に優れていることが要求されます。そこで、フィルム構成や導電粒子について設計し、導電粒子層と接着剤層とに分離形成した二層構成とすることにより、パンプ間の絶縁性

向上と、高精細接続の両立を実現しました。表1は、COG用アニソルムの品種と構成および最小分解能の関係を示すものです。これらの製品は、携帯電話や車載機器などの液晶ディスプレイ用途で実用化されています。

(表示材料事業部)

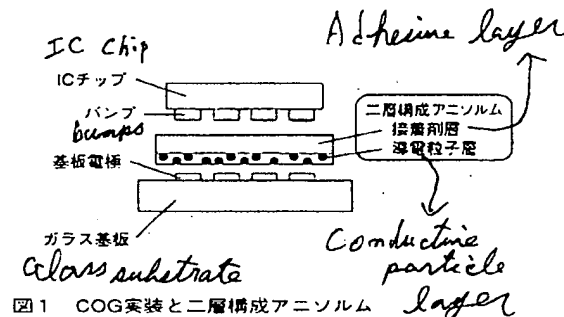


表1 アニソルムAC-8000シリーズの標準仕様

| 項 目 | | 単位 | AC-8301 | AC-8304 | AC-8402 |
|-----------------|---------|-------------------|-----------------|---------|---------|
| フィルム構成 | | — | 二層構成 | | |
| 導電粒子 | 粒子径 | μm | 5μm | 5μm | 3μm |
| | 充填(てん)量 | 個/mm ² | 8k | 20k | 44k |
| 最小分解能 | パンプ面積 | μm ² | 4,500 | 2,500 | 2,500 |
| | スペース | μm | 20 | 20 | 15 |
| 接続条件 (温度/時間) | | ℃/s | 200/10 230/5 | | |

ビルドアップ配線板用銅箔付きノンハロゲン
接着フィルム MCF®-4000G

ヨーロッパを中心とした世界的な環境負荷低減に対する関心の高まりと、ノート型パソコン、携帯機器での小型・軽量化に適し、電子部品が多ピン対応にも可能である小径・微細配線板用ノンハロゲンビルドアップ材料が求められています。

当社は、ノンハロゲン多層材MCL®-RO-67Gの樹脂系を応用し、ハロゲン化合物はもちろんのことア

ンチモンや赤りんを全く使用しない銅箔 (はく) 付きノンハロゲン接着フィルムMCF-4000Gを開発しました。本開発品は、レーザ加工性に優れるため、φ80～φ150μmのビアホール形成が可能であり、主にマザーボード用途への展開が期待できます。

主な特長を以下に示します。

(1) ハロゲン、アンチモン、赤りんを使用しないで難燃性UL94V-0を

満足します。

(2) 耐熱性、電気特性などはFR-4レベルであり、良好なフィルム特性を有しています。

(電子基材事業部)

表1 MCF-4000Gの特性

| 項目 | 処理条件 | 単位 | 特性値 |
|--------------------|----------|------|----------------------|
| 難燃性 | A | — | 94V-0 |
| ガラス転移温度 TMA DMA | A | ℃ | 110～120 150～160 |
| はんだ耐熱性 | 260℃フロート | s | 120s |
| 外層引きはがし強度 | A | kN/m | 0.9～1.0 |
| 層間絶縁抵抗 | A | Ω | 1.0×10 ¹² |
| 誘電率 | 1MHz | — | 3.7～3.9 |
| 誘電正接 | 1MHz | — | 0.0070～0.0090 |

注：本特性は、日立化成で測定した代表値です。

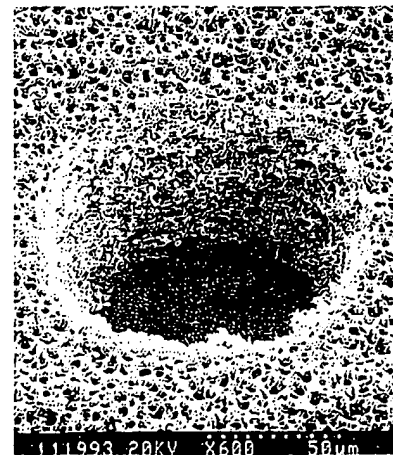


図1 レーザ加工後のIVH写真 (SEM)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-199191

(43) 公開日 平成8年(1996)8月6日

| | | | | |
|----------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 1 1 D 7/26 | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| H 0 5 K 3/32 | | B 7128-4E | | |
| // C 0 9 J 5/00 | J H B | | | |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平7-237960 | (71) 出願人 | 000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)9月18日 | (72) 発明者 | 塚越 功 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社結城工場内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平6-290277 | (72) 発明者 | 中島 敦夫 茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社結城工場内 |
| (32) 優先日 | 平6(1994)11月25日 | (72) 発明者 | 小林 宏治 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 若林 邦彦 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回路接続部の接着剤剥離用組成物およびそれを用いた剥離方法

(57) 【要約】

【課題】 補修が必要な部分の接着剤を効率良く剥離でき、かつ接続信頼性に優れた剥離用組成物及び剥離方法を提供する。

【解決手段】 沸点が110℃以上のケトン系有機溶剤または沸点が110℃以上の含酸素系有機溶剤と含窒素系有機溶剤との混合溶剤100重量部に対し、これらの溶剤に不溶性の多孔質体微粉0.5～50重量部を含有してなる剥離用組成物により不要部分を消拭・消浄化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 沸点が110℃以上のケトン系有機溶剤100重量部に対し、この溶剤に不溶性の多孔質体微粉0.5～50重量部を含有してなる回路接続部の接着剤剥離用組成物。

【請求項2】 沸点が110℃以上の含酸素系有機溶剤と含窒素系有機溶剤との混合溶剤100重量部に対し、この溶剤に不溶性の多孔質体微粉0.5～50重量部を含有してなる回路接続部の接着剤剥離用組成物。

【請求項3】 剥離を要する回路接続部に請求項1または2記載の組成物を接触させ、暫時接触後に消拭・清浄化することからなる回路接続部の剥離方法。

【請求項4】 回路接続部の接着剤が、触媒硬化型のエポキシ樹脂を主成分とするものである請求項3記載の回路接続部の剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は接着剤による回路や電極等の接続部の、補修に好適な剥離用組成物およびそれを用いた剥離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子部品的小型薄型化に伴い、これらに用いる回路や電極等は、高密度、高精細化している。これら微細回路等の接続は、接着剤による方法が最近多用されるようになってきた。この場合、接着剤中に導電性粒子を配合し加圧により接着剤の厚み方向に電気的接続をえるもの（例えば特開昭55-104007号公報）と、導電性粒子を用いないで接続時の加圧により電極面の微細凹凸により電気的接続をえるもの（例えば特開昭60-262430号公報）がある。

【0003】 これら接着剤による接続において、電気的接続が不良であったり、接続後に電子部品や回路が不良になった場合、接続部間を剥離し、残った接着剤を溶剤や剥離液等で除去した後、再度良品を接着剤により接続することがおこなわれる。この時、例えば液晶ディスプレイパネルのような多数の接続用回路を有する1つの電子部品に、多数の例えばICチップのような他の電子部品を接続する場合、前記の接着剤除去法では、周辺部の他の接続部にまで影響し、接続不良や信頼性が低下する問題があった。

【0004】 また、最近ではこの様な用途に使用される接着剤は、接続信頼性に優れることから熱や紫外線等による硬化型が多用されるが、その場合の適当な剥離液がなく接続不良や信頼性が低下する問題を抱えながら使用されていた。これらの対策として先に本発明者等は、補修を要する接着剤面積とほぼ等しい所定形状の多孔質シートに剥離液を含ませ、補修を要する接着剤と接触させて剥離させる試みを提案した。（特開平3-283284号）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 特開平3-283284号の方法は、限定領域の極めて有効な剥離方法であるが、所定形状の多孔質シートを補修が必要な部分のみに形成するため、シートの正確な切断や裁置、および剥離液の含浸が必要なことから作業性に欠けるきらいがある。また、剥離液中に酸やハロゲン系溶剤を含む場合に、電食が発生し易く接続信頼性が不十分であった。加えて、ガラスエポキシ基板上の回路を接続するような場合に、剥離を要する接着剤の形成面がこれと同様な接着剤材質の近傍にある場合には、剥離液の程度次第で下地の基板の接着剤や回路と基板の接着剤をも劣化させてしまう欠点があった。

【0006】 本発明は、上記欠点を解消すべくなされたものであり、補修が必要な部分のみの接着剤を効率良く剥離でき、かつ接続信頼性に優れた剥離用組成物及び剥離方法を提案するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、沸点が110℃以上のケトン系有機溶剤100重量部に対し、この溶剤に不溶性の多孔質体微粉0.5～50重量部を含有してなる剥離用組成物、および剥離を要する接着剤部に前記組成物を接触させ、暫時接触後にこれらを取り除き清浄化する剥離方法に関する。本発明はまた、沸点が110℃以上の含酸素系有機溶剤と含窒素系有機溶剤との混合溶剤100重量部に対し、この溶剤に不溶性の多孔質体微粉0.5～50重量部を含有してなる回路接続部の接着剤剥離用組成物、および剥離を要する接着剤部に前記組成物を接触させ、暫時接触後にこれらを取り除き清浄化する剥離方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明に用いる有機溶剤について説明すると、接着剤を分解または膨潤、溶解する性質を持つもので、特に硬化後の接着剤を分解または膨潤、溶解し易いものが好ましい。そのため本発明における必須溶剤として、沸点（760mmHg）が110℃以上のケトン系有機溶剤、あるいは沸点（760mmHg）が110℃以上の含酸素系有機溶剤と含窒素系有機溶剤との混合溶剤が好ましい。この様な溶剤は、例えば（株）講談社発行、溶剤ハンドブック、第7刷、632頁～756頁に示されておりこれらを適用できる。本発明は上記のように沸点（760mmHg）が110℃以上のケトン系有機溶剤、あるいは沸点（760mmHg）が110℃以上の含酸素系有機溶剤と含窒素系有機溶剤との混合溶剤をもちいることを必須とするが、所望により沸点が100℃以下の有機溶剤を適宜配合してもよい。

【0009】 これらの溶剤を例示すると、ジアセトンアルコール（沸点168℃）、アセトニルアセトン（191℃）、メシチルオキサイド（129℃）、ジイソブチルケトン（168℃）、ホロン（198℃）、イソホロン（215℃）、2-ヘキサノン（127℃）、メチル

イソブチルケトン (116℃)、2-ヘプタノン (150℃)、4-ヘプタノン (144℃)、シクロヘキサノン (155℃)、メチルシクロヘキサノン (170℃)、アセトフェノン (202℃) 等である。これらの中では、1分子中に2個以上のカルボニル基を有するものが、特に硬化後の接着剤を分解または膨潤しやすく好ましい。含酸素有機溶剤としては、上記ケトン類のほか、エステル類、エーテル類、フェノール類が適用可能である。エステル類としては、酢酸ブチル (沸点126℃)、ギ酸ベンチル (130℃) 酢酸ベンチル (150℃)、酢酸ベンジル (213℃) 等がある。エーテル類としては、ジブチルエーテル (142℃)、ジヘキシルエーテル (226℃)、アニソール (153℃)、フェネトール (172℃)、メトキシトルエン (172℃)、ベンジルエチルエーテル (189℃)、トリオキサン (114℃)、ジエチレングリコールジエチルエーテル (188℃) 等がある。含窒素有機溶剤としては、ホルムアミド (沸点210℃)、N、N-ジメチルホルムアミド (153℃)、N、N-ジメチルアセトアミド (166℃)、N、N-ジエチルホルムアミド (177℃)、アセトアミド (221℃)、N-メチルホルムアミド (180℃)、N-メチルピロリドン (202℃)、ニトロプロパン (131℃)、ニトロベンゼン (211℃)、2-ピロリドン (245℃) 等がある。これらは任意に混合して用いることもできる。これらの沸点は揮発性抑制の点から110℃以上が適用可能であり、120℃以上が好ましく、140℃以上がより好ましい。

【0010】剥離液中の溶剤は酸やハロゲン系溶剤を含有しない、非ハロゲン系の有機溶剤であることが、接続信頼性を保持することから必要である。溶剤の粘度は、低い方が剥離すべき接着剤への浸透性がよく好ましい。またSP値は8以上、より好ましくは10以上が、接着剤の浸蝕作用が大きいので好ましい。本発明に用いる多孔質体微粉は、内部または表面に多数の小さな空隙を有するものであり、剥離用組成物の溶剤に不溶性であることが必要である。剥離用組成物を補修が必要な部分のみに形成するためには適用回路類の精細性の点から、空隙の孔径は100μm以下が好ましく、より好ましくは40μm以下である。空隙の度合いをしめす指標として、本発明においてはBET法比表面積 (ASTMD-3037-73) が、1m²/g以上のものが好ましく、10m²/g以上のものがより好ましく適用できる。

【0011】また多孔質体の吸油量 (JIS K5101) が20以上であるものも好ましく適用できる。本発明に用いる多孔質体微粉が溶剤に溶解性であると、剥離用組成物の揺変性や溶剤の保持性が低下してしまい好ましくないが、これらの特性が大幅に低下せず実用上問題なければ若干の膨潤程度は差支えない。これら多孔質体微粉を例示すると、炭酸カルシウムやマグネシウムなど

の炭酸塩、水酸化アルミニウムやマグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛やマグネシウムなどの酸化物、シリカやス멕タイト、タルク等のケイ酸及びケイ酸塩、ステレンやエポキシ樹脂などのポリマ粒子類などがある。ポリマ粒子類の場合、溶剤による変質防止のため架橋体が好ましい。また、カーボンなどの導電性を有するものも、清浄化工程の摩擦により発生する静電気除去作用があり好ましい。これら粒子類は、添加量を少なくとも揺変性を得られることから微粒子状が好ましく、その粒径は10μm以下、より好ましくは粒径1μm以下である。また、架橋ポリマの多孔質シート類や吸水性樹脂類を、粉砕等により微粉化したものも適用可能である。この場合の微粉の大きさは数mm以下、好ましくは数百μm以下と比較的大きなサイズのものまで適用できるので、剥離用組成物中への分散が容易であり、さらに溶剤の保持量を多量とすることが可能となり好ましい。微粉化したものと前記微粒子状の物は混合して用いることも可能である。

【0012】以上よりなる組成物を液状に調整して、本発明になる剥離用組成物を得る。液状とする理由は、補修が必要な部分のみに容易に形成容易とするためである。この時、組成物の粘度 (JIS K6833) は、100cps以上が好ましく、800cps以上がより好ましい。粘度の上限は、100、000cps程度のペースト状までの広い範囲が適用できる。また同法によるチキソトロピックインデックスは、1.2以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。粘度が低いと接着剤への浸透性に優れ、チキソトロピックインデックスが大きいと細部への精密な形成性が向上する。これらの理由から多孔質体微粉の添加量は、前記溶剤100重量部に対し0.5~50重量部が適用可能であり、1~20重量部がより好ましい。剥離用組成物中には、例えば使用溶剤に可溶性増粘剤としてのポリマ類や、剥離すべき接着剤への溶剤の浸透性を増進する界面活性剤、形成領域を明示するための着色材、などを必要に応じて使用することもできる。

【0013】以上よりなる剥離用組成物を用いた剥離方法について説明する。まず補修を要する接続部の相互の接合部を必要に応じて剥離させ、剥離を要する接着剤面を露出させる。この時例えば接着剤のガラス転移点以上に加熱しながら行くと剥離が容易である。補修面積が微小の場合など、接合部に剥離用組成物が簡単に侵入出来る場合、本工程は省略することもできる。次に、剥離を要する接着剤露出面に剥離用組成物を形成し暫時接触させる。形成手段としては、剥離用組成物が液状なので、例えば刷毛、デイスペンサ、シルクスクリーン等適宜選択出来る。この時、周辺部への悪影響を防止するためマスキングテープ等により、除去しない部分を保護しても良い。接触時間は、接着剤を分解または溶解する時間で決定する。この時高沸点溶剤の揮発を抑制出来る程度に

加熱しながら行くと、接着剤を分解または溶解することがさらに容易となり作業時間の短縮に有効である。この後、剥離用組成物の形成面を、布、紙、綿棒等で拭きとるか、これらにアセトンやアルコール等の溶剤を含浸させたもので拭きとる等により、接着剤を取り除き清浄化する。

【0014】本発明が適用される接着剤は、硬化剤が触媒硬化型の例えばエポキシ樹脂が主成分であると好適である。すなわち、回路接続用接着剤は短時間硬化が求められることから、開環重合を開始させる触媒硬化型が用いられる。一方、基板や基板と回路との接着剤は重付加型が多用され、これらの硬化物の構造が異なるために耐溶剤性に差を生じる。一般的に触媒硬化型に比べ重付加型は、高度に網状化されないと機械的物性の発現が不十分なため、硬化反応を十分に進行製品化されており耐溶剤性が強い。触媒硬化型の例としては、ベンジルジメチルアミン等の第3アミン、2メチルイミダゾール等のイミダゾール類、ルイス酸やオニウム塩などのカチオン触媒がある。重付加型の例としては、ポリアミン、フェノールボラックやレゾール、ポリメルカプタン、酸無水物などである。

【0015】

【作用】本発明によれば、剥離を要する接着剤部に剥離用組成物を形成し暫時接触させる。この時多孔質体微粉を含有しているので、剥離用組成物は揺変（チキソトロピー）性を有し、剥離を要する接着剤部に剥離用組成物を形成する時は液状で比較的低粘度のため形成が容易であるが、形成後の静置により増粘剤として作用し必要部外への流出を防ぎ補修が必要な部分のみへの形成を容易にする。また多孔質体微粉の空隙部に充填されていた溶剤は、接触過程で接着剤との界面にしみだし剥離を要する接着剤部を常時湿潤して、接着剤と任意の時間接触することができる。この時、組成物中に沸点が高いケトン化合物を含むので揮発しにくい。また剥離用組成物中には、接着剤を分解または溶解、膨潤する性質が強いケトン化合物を含有しているので、剥離可能な状態にすることができる。剥離用組成物中の溶剤は有機溶剤のみなので、補修部および/またはその周辺部の接続信頼性を保持することが可能であり、剥離液中に酸やハロゲン系溶剤を含有しないので、特にこの効果が顕著である。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1～3

(1) 剥離用組成物の作成

アセトニルアセトンにアエロジル130（高純度シリカ、粒径約16μm、BET法比表面積130m²/g、130と略）の配合比（重量比で、1部…実施例1、5部…実施例2、10部…実施例3）を変えて、乳鉢で練り添加した。実施例1～3の粘度（JIS、K6

833）およびチキソトロピックインデックス（TI）は、250cps、1.3（実施例1）、800cps、2.0（実施例2）、1500cps、3.5（実施例1）であった。

(2) 接続体

ITO回路端子を有するガラス基板と、接続幅が10mmのFPC回路基板（いずれも回路幅50μm、回路間隔50μm）3枚を間隔0.5mmで、異方導電性接着フィルム（イミダゾール系の触媒型硬化剤含有のエポキシ系接着剤が主成分、日立化成工業株式会社製商品名ア
ニソルムAC-7073、厚み25μm）を用いて、170℃-20kg/cm²-20秒で導電接続した。本接続条件により接着剤は硬化し十分な接続信頼性が得られることを確認した。

(3) 剥離

上記(2)の接続体の中央のFPC回路基板のみを、機械的に静かに剥がした。このガラス基板及びFPC回路基板の剥離面には接続により硬化した接着剤が残存した。この剥離面上に(1)の剥離用組成物をテフロン製のスパチュラにより厚さ約2～3mmとなるように形成した。この時実施例1～3の番号が後になるほど粘度が高くペースト状に近い状態であり、形成が容易であった。その状態で30分放置した後、綿棒でこすり接着剤及び剥離用組成物を除去し、さらにアセトンを含浸した綿棒で清浄化した。同様にFPC回路も清浄化した。両者とも剥離用組成物の他部への浸透がなく、必要部のみの剥離が可能であった。

(4) 再接続

前項でえた清浄化したガラス基板及びFPCを用いて、前記と同様にAC-7073により再接続した。再接続を行ったFPC回路部の接続抵抗及び、これと隣接するFPC回路の接続抵抗と、接着剤の除去を実施する前の接続抵抗との差は、±0.5Ω以内で、各実施例とも接続抵抗の上昇は見られなかった。また実施例1～3に用いたFPCは、銅箔とポリイミド基材の接着剤として、やはりエポキシ系接着剤が主成分（硬化剤はヘキサセド
ロ無水フタル酸/ジシアンジアミド系）であったが、この接着剤の劣化は見られなかった。この理由として、FPC接着剤は重付加型であるのに対し、異方導電性接着フィルムの接着剤は開環重合を開始させる触媒硬化型であり、硬化物の構造が異なるために剥離性に差を生じたものと考えられる。

【0017】比較例1

実施例1～3と同様であるが、剥離用組成物の多孔質体微粉を含まない場合である。この場合、剥離用組成物を形成放置した際に隣接するFPC回路部にまで流れてしまい、隣接したFPCの接続抵抗が上昇してしまった。

【0018】実施例4～6

実施例2と同様であるが、剥離用組成物中の多孔質体微粉の種類をかえた。実施例4においては、スメクタイト

SAN (合成スメクタイト、BET法比表面積750m²/g、SANと略)を用い、実施例5においてはチタニウムオキサイドP25 (気相法でえた高純度超微粒子状酸化チタン、粒径約20nm、BET法比表面積50m²/g、P25と略)を用いた。実施例6においてはフェノール樹脂の架橋フォーム (吸油量25、PHFと略)をベレタイザにより粒径およそ1mm角以下になるよう微粉化して用いた。各実施例とも剥離用組成物が揺動性を有しているため形成が容易であり、形成後の静置により増粘して必要部外への流出を防ぎ、補修が必要な部分のみへの形成が容易であった。以上の様に実施例4~6においては、剥離用組成物の他部への浸透がなく必要部のみでの剥離が可能であった。また再接続部の接続抵抗の上昇は見られず良好な再接続が可能であった。

【0019】実施例7~9

実施例2と同様であるが、剥離用組成物の種類と組成をかえた。すなわち新しくジアセトンアルコール、ジオソブチルケトン、イソホロンを用いた。各実施例とも剥離用組成物の他部への浸透がなく、必要部のみでの剥離が可能であった。また再接続部の接続抵抗の上昇は見られず良好な再接続が可能であった。

実施例10~11

実施例2および5の剥離用組成物を用いて、接続体の構成を変えた。すなわち、半導体チップ (3×10mm、高さ0.5mm、主面の4辺周囲にパンプとよばれる100μm角、高さ20μmの突起した金電極が存在) のパンプ配置と対応した接続端子を有する厚み1mmのガラスエポキシ基板 (回路は銅箔で厚み18μm、接着剤は、エポキシ樹脂が主成分で硬化剤はジアミノジフェニルメタン/イミダゾール系) を用意した。実施例1と同様に、異方導電性接着フィルム (イミダゾール系アニオン重合触媒硬化剤含有のエポキシ系接着剤が主成分、日立化成工業株式会社製商品名アニソルムAC-8201、厚み30μm) を用いて、170℃-20kg/cm²-20秒で導電接続した。本接続条件により接着剤は硬化し十分な接続信頼性が得られることを確認した。上記に続いて接続体を熱盤上で180℃に加熱しながら、剪断力を加えながら静かに剥がした。この剥離面に実施例1と同様に剥離用組成物を形成した。20分放置後、テフロンピンセットを用いて、除去、洗浄、および再接続を行なった。両実施例共に剥離用組成物の他部への浸透がなく、必要部のみでの接着剤除去が可能であった。また再接続後接続抵抗は良好であり、信頼性に優れていた。

【0020】実施例12~13

実施例10~11と同様であるが、半導体チップを強制的に剥離せずに、接続部周辺の接着剤のみ出し部に剥離用組成物を形成し、24時間放置後に剥離したところ、簡単に剥離可能であった。以下実施例10~11と同様な評価を実施したが、良好な再接続が可能であった。以

上の実施例10~13においても、ガラスエポキシ基板の接着剤の劣化は目視観察で認められなかった。異方導電性接着フィルムとガラスエポキシ基板との硬化物の構造が異なるためと考えられる。

【0021】実施例14~18

(1) 剥離用組成物の作成

アセトニルアセトン (AA) /N-メチルピロリドン (NMP) /アエロジル (AE) 130 (高純度シリカ、粒径約16nm、BET法比表面積130m²/g、130と略) の配合比を表1のように変えて、乳鉢で練り添加した。これらの粘度 (JIS K6833) およびチキソトロピックインデックス (TI) は、実施例14 (1000cps, TI2.1)、実施例15 (250、1.3)、実施例16 (700、2.1)、実施例17 (1500、3.5)、実施例18 (500、1.9) であった。

(2) 接続体

ITO回路端子を有するガラス基板と、接続幅が10mmのFPC回路基板 (いずれも回路幅50μm、回路間隔50μm) 3枚を間隔0.5mmで、異方導電性接着フィルム (イミダゾール系の触媒型硬化剤含有のエポキシ系接着剤が主成分、日立化成工業株式会社製商品名アニソルムAC-7073、厚み25μm) を用いて、170℃-20kg/cm²-20秒で導電接続した。本接続条件により接着剤は硬化し十分な接続信頼性が得られることを確認した。

(3) 剥離

上記 (2) の接続体の中央のFPC回路基板のみを、機械的に静かに剥がした。このガラス基板及びFPC回路基板の剥離面には接続により硬化した接着剤が残存した。この剥離面上に (1) の剥離用組成物をテフロン製のスパチュラにより厚さ約2~3mmとなるように形成した。その状態で30分放置した後、綿棒でこすり接着剤及び剥離用組成物を除去し、さらにアセトンを含浸した綿棒で洗浄した。同様にFPC回路も洗浄した。両者とも剥離用組成物の他部への浸透がなく、必要部のみでの剥離が可能であった。

(4) 再接続

前項でえた洗浄したガラス基板及びFPCを用いて、前記と同様にAC-7073により再接続した。再接続を行ったFPC回路部の接続抵抗及び、これと隣接するFPC回路の接続抵抗と、接着剤の除去を実施する前の接続抵抗との差は、±0.5Ω以内で、各実施例とも接続抵抗の上昇は見られなかった。また実施例14~18に用いたFPCは、銅箔とポリイミド基材の接着剤として、やはりエポキシ系接着剤が主成分 (硬化剤はヘキサヒドロ無水フタル酸/ジアンジアミド系) であったが、この接着剤の劣化は見られなかった。この理由として、FPC接着剤は重付加型であるのに対し、異方導電性接着フィルムの接着剤は開環重合を開始させる触媒硬

化型であり、硬化物の構造が異なるために剥離性に差を生じたものと考えられる。

【0022】実施例19～23

実施例14～18と同様であるが、剥離用組成物の種類と組成をかえた。すなわち新しくジアセトンアルコール(DA)、ジイソブチルケトン(DB)、ホルムアミド(HA)、スメクタイトSAN(合成スメクタイト、BET法比表面積 $750\text{ m}^2/\text{g}$ 、SAN)である。各実

施例とも剥離用組成物が揺変性を有しているので形成が容易であり、形成後の静置により増粘して必要部外への流出を防ぎ補修が必要な部分のみへの形成が容易であった。また再接続部の接続抵抗の上昇は見られず良好な再接続が可能であった。

【0023】

【表1】

表1

(重量比)

| 実施例 | 含酸素溶剤 | 含窒素溶剤 | 多孔質微粉 |
|-----|-------|--------|-------|
| 14 | AA 75 | NMP 25 | AE 5 |
| 15 | " 50 | " 50 | " 2 |
| 16 | " 50 | " 50 | " 5 |
| 17 | " 50 | " 50 | " 10 |
| 18 | " 25 | " 75 | " 5 |
| 19 | " 50 | " 50 | SAN 5 |
| 20 | DA 50 | " 50 | " 5 |
| 21 | DB 50 | " 50 | " 5 |
| 22 | AA 50 | HA 50 | " 5 |
| 23 | DA 50 | " 50 | " 5 |

【0024】実施例24

実施例16の剥離用組成物を用いて、接続体の構成を変えた。すなわち、半導体チップ(3×10mm、高さ0.5mm、主面の4辺周囲にパンプとよばれる100μm角、高さ20μmの突起した金電極が存在)のパンプ配置と対応した接続端子を有する厚み1mmのガラスエポキシ基板(回路は銅箔で厚み18μm、接着剤は、エポキシ樹脂が主成分で硬化剤はジアミノジフェニルメタン/イミダゾール系)を用意した。実施例14と同様に、異方導電性接着フィルム(イミダゾール系アニオン重合触媒硬化剤含有のエポキシ系接着剤が主成分、日立化成工業株式会社製商品名アニソルムAC-8201、厚み30μm)を用いて、170℃-20kg/cm²-20秒で導電接続した。本接続条件により接着剤は硬化し十分な接続信頼性が得られることを確認した。上記に続いて接続体を熱盤上で180℃に加熱しながら、剪断力を加えながら静かにはがした。この剥離面に実施例1と同様に剥離用組成物を形成した。20分放置後、テフロンピンセットを用いて、除去、洗浄、および再接

続を行なった。両実施例共に剥離用組成物の他部への浸透がなく、必要部のみの接着剤除去が可能であった。また再接続後接続抵抗は良好であり、信頼性に優れていた。

【0025】実施例25

実施例24と同様であるが、半導体チップを強制的に剥離せずに、接続部周辺の接着剤はみ出し部に剥離用組成物を形成し、24時間放置後に剥離したところ、簡単に剥離可能であった。以下実施例24と同様な評価を実施したが、良好な再接続が可能であった。以上の実施例24、25においても、異方導電性接着フィルムとガラスエポキシ基板との硬化物の構造が異なるために、ガラスエポキシ基板の接着剤の劣化は目視観測では認められなかった。

【発明の効果】本発明によれば、必要部の接着剤を効率良く剥離できるので作業性に優れる。また剥離剤の液状物は、非ハロゲン系の有機溶剤のみであり接続信頼性の維持が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 廣澤 幸寿

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社結城工場内

(72)発明者 小口 美佐夫

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社結城工場内

(7)

特開平8-199191

(72)発明者 松岡 寛

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内